

②

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-167761

(43)Date of publication of application : 19.07.1991

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 01-308357

(71)Applicant : YUASA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1989

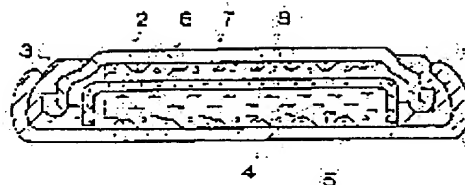
(72)Inventor : KURIYAMA KAZUYA

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lithium secondary battery whose cycle characteristic is improved by using a specific mixed liquid as the organic solvent of an electrolyte in which lithium salts are dissolved.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery comprises a case 1 serving as a positive electrode terminal, a sealing plate 2 serving as a negative electrode terminal, a gasket 3 made of polypropylene insulating the case and the sealing plate from each other, a positive electrode 4 formed by high temperature vacuum drying of a sheet of manganese dioxide etc., and pressed to a positive electrode current collector 5 initially welded to the case 1, metal lithium 6 pressed to a negative electrode current collector 7, and a separator 8 formed by a microporous film made from polypropylene. A mixed solution consisting of propylene carbonate, ethylene carbonate and dimethyl sulfoxide is used as the organic solvent of an electrolyte having lithium salts dissolved therein. A lithium secondary battery whose cycle characteristic is improved is thus obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-167761

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号  
A 8939-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)7月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池

⑮ 特 願 平1-308357

⑯ 出 願 平1(1989)11月27日

⑰ 発 明 者 栗 山 和 哉 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑱ 出 願 人 湯浅電池株式会社 大阪府高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) リチウムを活性物質とする負極と、正極と、リチウム塩を溶解した有機溶媒からなる電解液とを備え、電解液の有機溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及びジメチルスルホキシドよりなる混合液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

(2) ジメチルスルホキシドの添加量がそれ以外の溶媒に対して、0.2～5体積%である請求項1記載のリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、リチウム二次電池に関するものである。

従来技術とその問題点

従来、リチウム二次電池は、正極活性物質として二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )、三硫化モリブデ

ン( $\text{MoO}_3$ )、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )や五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )等の無機物質、負極として金属リチウムやリチウムイオンを吸蔵、放出する合金等が用いられている。また、電解液については、溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アブチロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等、溶質として過塩素酸リチウム、ボウフ化リチウム等が用いられている。

近年、この電池の実用化が検討されており、そのためには、サイクル特性の改善が望まれている。

ところで、既に提案されている溶媒のうち、特にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶液を電解液に用いれば、プロピレンカーボネートを単独で用いた場合に比べ、高い電導度を示すことが知られている。

しかし、この電解液を使用すると、リチウム極の充放電効率が低いため、電池容量が10%

イクル程度で低下するという問題があった。

発明の目的

本発明は上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、サイクル特性を改良したリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

発明の構成

本発明は、上記目的を達成するべく、リチウム塩を溶解した電解液の有機溶媒が、プロピレンカーボネート（以下、PCと記す。）、エチレンカーボネート（以下、ECと記す。）、及びジメチルスルホキシド（以下、DMSOと記す。）よりなる混合液を用いたリチウム二次電池である。また、DMSOの添加量がそれ以外の溶媒に対して、0.2～5体積％である前記のリチウム二次電池である。

作用

各種溶媒の特性を、第1表に示す。

以下 余 白

二次電池の縦断面、第2図は本発明の電池と従来品の電池のサイクル特性比較図である。

1は正極端子を兼ねたケース、2は負極端子をなす封口板、3はケースと封口板を絶縁するポリプロピレン製ガスケット、4は正極であり、これは二酸化マンガン85重量部、導電材であるアセチレンブラック10重量部、及び結着剤であるポリタトラフルオロエチレン5重量部を混練し、厚さ0.7mmのシート状に成形した後、直径15.0mmに打ち抜いた。その後、高温真空乾燥し、あらかじめケース1に溶接しておいた正極集電体5に圧着した。6は金属リチウムであり、厚さ0.4mm、直径16mmで負極集電体7に圧着した。8はポリプロピレン製微孔膜からなるセパレータである。

電解液の溶媒は、PC、EC、及びDMSOのとし、体積混合比を58：40：2とした。これらに、溶質として過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を、1モル/l溶解したものを用いた。

この様にして作製した電池Aについて、次の

第 1 表

溶媒	沸点 (℃)	融点 (℃)	誘電率	粘度 (cps)	ドナー数
PC	242	-49	64.4	2.53	15.1
EC	248	39	89.6	1.92 (40℃)	16.4
DMSO	189	19	46.6	1.96	29.8

電池容量が10サイクル程度で低下する原因として、リチウム塩における充放電効率の低いことが上げられる。これは、充電時に析出した活性なリチウムとECが反応して、ECが分解するためである。本発明は、この電解液中に、ECよりドナー数の大きいDMSOを0.2～5体積％添加し、DMSOをリチウム塩表面により多く存在させることにより、析出したリチウムと電解液中のECとの接触を妨げ、充放電効率を上げることができる。

実施例

以下、本発明の詳細について実施例により説明する。

第1図は本発明の一実施例におけるリチウム

試験を実施した。

・サイクル試験

試験温度：25℃

充電：定電流 0.5mA、終止電圧 3.5V

放電：定電流 1.0mA、終止電圧 2.0V

比較例

電解液の溶媒をPC、及びECで体積混合比を60：40とした以外は、すべて実施例と同様の電池Bを作製し、同様の方法で試験を実施した。

第2図に、サイクル試験の結果を示す。図から明らかなように、電池Aは、Bに比べ容量の低下が少なくDMSO添加の効果が發揮されているのがわかる。

溶質であるリチウム塩は、従来からこの系の電解液に、用いられているものであれば、どのようなものでも良い。例えば、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、及びトリフルオロ

メタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 等から選択された1種以上の非水電解液の溶媒として用いられているリチウム塩を使用することができる。

尚、DMSOの添加量は、それ以外の溶媒に対して、0.2～5体積％程度が適当である。その理由として、0.2体積％より少ない場合は、添加による効果が少なく、5体積％より多い場合は、添加の過多が電解液のイオン伝導度や、リチウム極の電気化学反応に悪影響を及ぼし添加前に比べて特性が低下するからである。POの場合と同様に、特性が添加前に比べて低下するためである。

#### 発明の効果

上述のごとく、本発明はサイクル特性を改良したリチウム二次電池を提供することができるので、その工業的価値は極めて大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の縦断面図、第2図は、本発明の突

施例における電池のサイクル特性比較図である。

- |         |         |
|---------|---------|
| 1…ケース   | 2…封口板   |
| 3…ガスケット | 4…正極    |
| 5…正極集電体 | 6…負極    |
| 7…負極集電体 | 8…セパレータ |

出願人 湯淺電池株式会社

